

Patent & Utility Model Concordance

MENU **SEARCH** **NEWS** **HELP**

Document Number list

	1	2	3	4	5
Application Number	61-097681(1986)				
Unexamined Publication Number	JP.62-252411,A (1987)				
Examined Publication Number	JP.06-074307,B (1994)				
Registration Number	JP.2021130,B				

Please choose a Kind code with Display Type.

Kind code Display Type

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-74307

(24) (44)公告日 平成6年(1994)9月21日

(51)IntCl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 299/06	M R X	7442-4 J		
299/02	M R S	7442-4 J		
// C 0 3 C 25/02		B 8216-4 G		
G 0 2 B 6/44	3 0 1 A	7036-2 K		

発明の数 1 (全 11 頁)

(21)出願番号	特願昭61-97681	(71)出願人	999999999 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22)出願日	昭和61年(1986)4月25日	(71)出願人	999999999 デソト, インコーポレーテッド アメリカ合衆国 60017 イリノイ州, デ ス プレインズ, ボックス 5030, サウス マウント プロスペクト ロード 1700
(65)公開番号	特開昭62-252411	(72)発明者	大高 亨 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
(43)公開日	昭和62年(1987)11月4日	(72)発明者	五十嵐 勝利 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(74)代理人	弁理士 岩見谷 周志
		審査官	藤井 彰

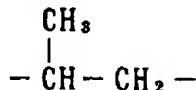
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液状硬化性樹脂組成物

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 下記一般式 (I) :

(I) $\text{-(RO)}_m\text{-(R'O)}_n\text{-X-}$ 【式中、Rは $\text{-CH}_2\text{-}$ 、R'は

を表わし、 -RO- と -R'O- はランダムに結合していてもよく、XはRまたはR'である。また、mおよびnのそれぞれの平均値は $9 < m < 70$ 、 $0 \leq n \leq 40$ 、 $m \geq n$ および $9 < m + n < 80$ を満たす数である。〕
で表される分子鎖を有するジオールを、ジイソシアネート化合物に添加し、得られた反応生成物に水酸基を有する(メタ)アクリル系化合物を反応させて得られるポリマー、

2

(b) 1分子中に2以上のエチレン性不飽和基と2以上の脂肪族環とを有する架橋脂環式炭化水素化合物を含むモノマー、

(c) 重合開始剤
を含んでなる液状硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は液状硬化性樹脂組成物に関し、特に光ファイバー用被覆材料として好適な液状硬化性樹脂組成物に関する。

【従来の技術】

光ファイバーの製造においては、ガラスファイバーの熱溶融紡糸直後に保護補強を目的として樹脂被覆が施されている。

この樹脂被覆として、光ファイバー表面にまず柔軟な第

1次の被覆層を設けその外側により剛性の高い第2次の被覆層を設けた構造がよく知られている。

この第2次被覆層の材料としてはナイロン12など、従来、ヤング率が200kg/mm²程度で靱性の高い材料が多く使われていたが、最近、光ファイバーケーブルの構造の多様化にともない、ヤング率が常温で10~60kg/mm²の範囲の第2次被覆層の材料も使われるに至った。

〔発明が解決しようとする問題点〕

ところで、光ファイバーの第2次被覆層の材料には光ファイバーの伝送損失特性の点から実用温度範囲、即ち-40~60℃の範囲においてヤング率の温度変化が小さいことが望まれるが、従来の、常温におけるヤング率が10~60kg/mm²である第2次被覆層の材料はこの-40~60℃の範囲においてヤング率の温度依存性が一般に著しく大きいという問題を有している。

そこで、本発明の目的は、ヤング率が10~60kg/mm²であって、しかもヤング率の温度依存性が小さい液状硬化性樹脂組成物（以下、単に「組成物」と称する。）を提供することにある。

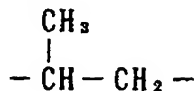
〔問題点を解決するための手段〕

本発明によると、前記問題点を解決するものとして、

(a) 下記一般式(I)：

(I) $\text{-(RO)-}_m\text{-(R'O)-}_n\text{-X-}$

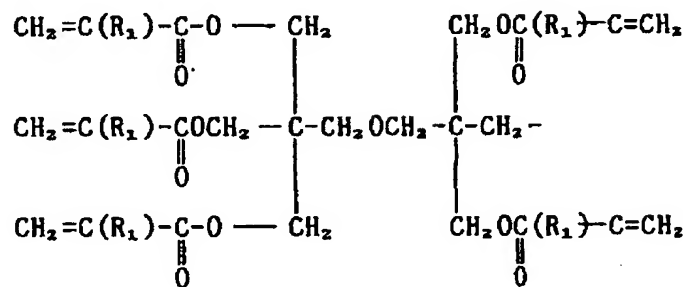
〔式中、Rは $\text{-CH}_2\text{-}$ 、R'は



を表わし、-RO-と-R'O-はランダムに結合していてもよく、XはRまたはR'である。また、mおよびnのそれぞれの平均値は $9 < m < 70$ 、 $0 \leq n \leq 40$ 、 $m \geq n$ および $9 < m+n < 80$ を満たす数である。〕

で表される分子鎖を有するジオールを、ジイソシアネート化合物に添加し、得られた反応生成物に水酸基を有する(メタ)アクリル系化合物を反応させて得られるポリマー、

(b) 1分子中に2以上のエチレン性不飽和基と2以上の脂肪族環とを有する架橋脂環式炭化水素化合物を含むモノマー、



〔式中、R₁は、一般式(III)と同じである。〕

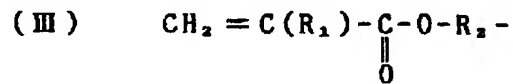
(a)成分のポリマーは、一般式(I)で表される構造及び上述した(メタ)アクリル系化合物に由来するエチレ

* (c) 重合開始剤

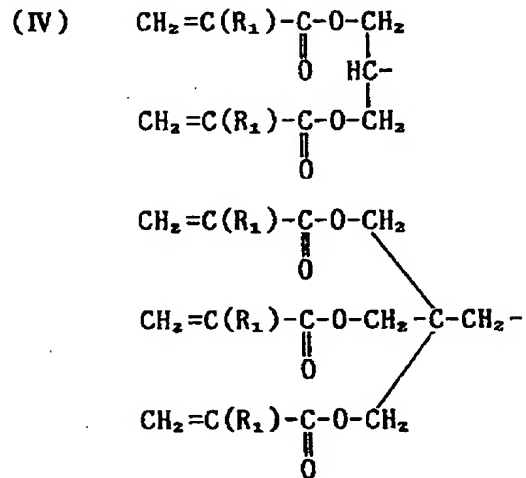
を含んでなる液状硬化性樹脂組成物が提供される。

尚、本明細書において、架橋脂環式炭化水素化合物とは、2以上の脂肪族環を有するものであって、それらの脂肪族環が、互いに環の一部を構成する炭素原子を共有している構造を有するものを意味する。

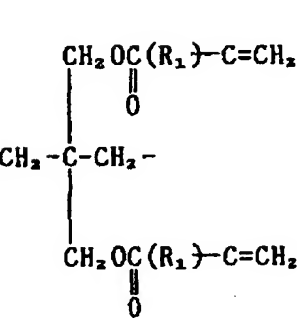
本発明の組成物において、(a)成分であるポリマーは、前記の(メタ)アクリル系化合物を反応させていることに関連して、それに由来するエチレン性不飽和基を有している。このような不飽和基の具体例としては、下記一般式(III)及び(IV)で表される基を例示することができる。



〔式中、R₁は、水素原子またはメチル基を示し、R₂は、エチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基等のC₂~C₈、好ましくはC₂~C₆のアルキレン基を示す。〕



または



ン性不飽和基以外にも、ジイソシアネート化合物を反応させていることに関連して、ウレタン結合(-NHCOO-)を含んでいる。またポリマーとしての数平均分子量

が1000~7000であることが好ましく、特に1500~5000の範囲が好ましい。また、ポリマー中に占める一般式

(I)の構造の割合が50~98重量%であることが好ましく、特に60~93重量%の範囲が好ましく、75~90重量%の範囲が最も好ましい。

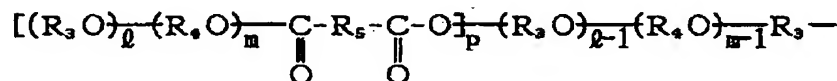
ポリマーの数平均分子量が1000未満であると、硬化物の-40~60℃におけるヤング率の温度依存性が大きくなり、7000をこえると、組成物の粘度が高くなり取扱いにくくなる。さらにポリマー中に占める一般式(I)の構造の割合が50重量%未満であると低温側のヤング率が上昇し、ヤング率の温度依存性が大きくなる。

該(a)成分のポリマーの一例としては、上述した一般式

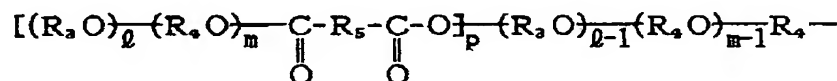
(III)または(IV)で表されるエチレン性不飽和基を少なくとも一つの末端に有しており、且つ前記一般式

(I)で表される構造および場合によってはさらに他の構造を有しており、これらのエチレン性不飽和基および*

(VI)

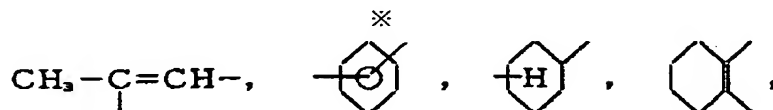


または



〔式中、R₃およびR₄は、一般式(V)と同じであり、R₅は、構造式

※ -CH₂-CH=CH-CH₂-, -CH=CH-,

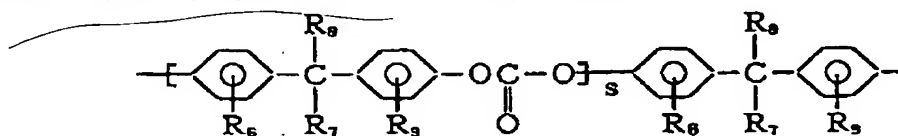


-CH₂-, -CH₂-, -CH₂-, -CH₂-, -CH₂-, -C≡C-

等のC₂~C₈の2価の脂肪族、脂環式または芳香族の炭化水素基を示し、

lおよびmは、一般式(V)と同じであり、

★ または



〔式中、R₆は、一般式(III)と同じであり、R₆、R₇、R₈およびR₉は、水素原子またはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、フェニル基、シクロヘキシル基等のC₁~C₆のアルキル基、アリール基またはシクロアルキル基、好ましくはC₁~C₃のアルキル基を示し、同一であっても異なってもよく、

rおよびsは、1~50、好ましくは5~20の整数であ

*構造は、ウレタン結合を介して結合されており、さらに各構造がウレタ結合(-NH-CO-NH-)によって結合されていてもよい。

上記の他の構造としては、下記一般式(V)~(XI)で表される構造を挙げることができる。

(V) $\left[\text{---} \langle \text{R}_3\text{O} \rangle \text{---} \right]_l \left[\text{---} \langle \text{R}_4\text{O} \rangle \text{---} \right]_m \text{---} \text{R}_5 \text{---}$

または

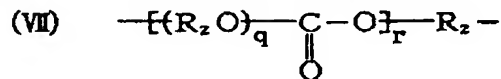
$\left[\text{---} \langle \text{R}_3\text{O} \rangle \text{---} \right]_l \left[\text{---} \langle \text{R}_4\text{O} \rangle \text{---} \right]_m \text{---} \text{R}_6 \text{---}$

〔式中、R₃およびR₄は、エチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等のC₂~C₆、好ましくはC₂~C₄のテトラメチレン基およびイソプロピレン基以外のアルキレン基を示し、同一であっても異なってもよく、

lおよびmは、各々0~50、好ましくは5~20の整数で同時に0であってはならず、

nは、0~50、好ましくは1~10の整数である〕

★ pは、1~50、好ましくは1~20の整数である〕

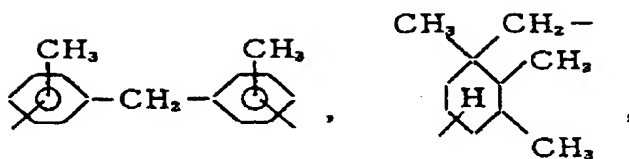
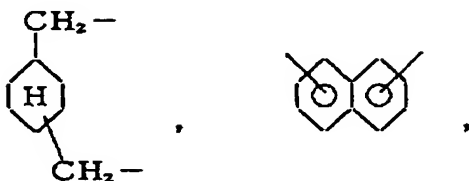
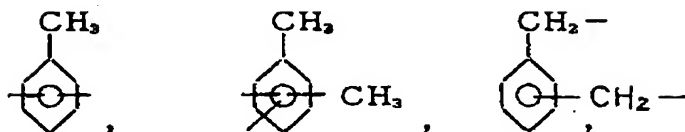
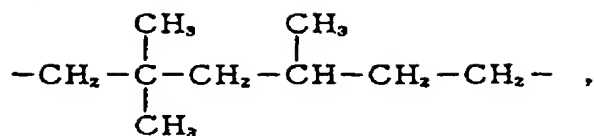


り、

qは、1~20、好ましくは5~20の整数である〕

(VIII) -R₁₀-

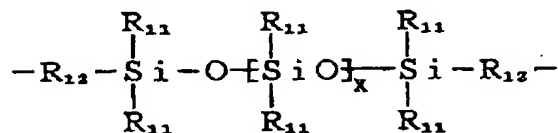
〔式中、R₁₀は、エチレン基、プロピレン基、オキシプロピレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、フェニレン基、シクロヘキシレン基、メチレンビスフェニレン基、メチレンビスシクロヘキシレン基、または構造式



等で表わされる $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ の脂肪族、脂環式または芳香族の2価の炭化水素基ならびにこれらがハロゲン置換され*

＊た2価のハロゲン化炭化水素基を挙げることができる。]

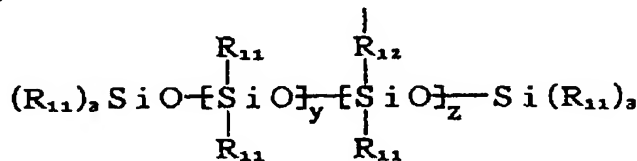
(IX)



〔式中、 R_{11} は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、フェニル基、シクロヘキシル基等の $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ のアルキル基、アリール基またはシクロアルキル基、好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ のアルキル基を示し、 R_{12} は一般式 ---CR_3 、 R_4 、 --- で示されるアルキレン基（ここで R_3 および R_4 は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、

※エニル基、シクロヘキシル基等の $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキル基、アリール基またはシクロアルキル基、好ましくは水素原子または $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ のアルキル基を示し、同一であっても異なってもよい。 w は、1～20の整数であり、好ましくは1～6である。）、フェニレン基、シクロヘキシレン基、メチレンビスフェニレン基、メチレンビスシクロヘキシレン基、またはパラフェニレン基を示し、 x は1～1000、好ましくは20～100の整数である。]

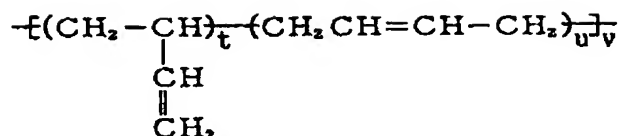
(X)



〔式中、 R_{11} および R_{12} は、一般式(IX)と同じであり、 y は1～1000、好ましくは30～130の整数、 z は1～1

0、好ましくは2～5の整数である。〕

9
(XI)



〔式中、

$$\frac{t}{t+u}$$

は、0.2~0.8であり、vは5~200の整数を示し、式中のいずれの二重結合も水素添加により開裂していてもよい〕。

本発明において、上述した(a)成分のポリマーは、一般式(1)で表される分子鎖を有するジオールを、ジイソシアネート化合物に添加し、得られた反応生成物に水酸基を有する(メタ)アクリル系化合物を反応させることにより製造することが重要である。例えば、添加順序を代えて、ジイソシアネート化合物をジオールに添加するという手段を採用すると、得られる組成物は粘度が極めて高いものとなり、作業性が著しく低下してしまう。以下に(a)成分のポリマーの製法の実例を挙げるが、ジオールとジイソシアネート化合物との反応は、全てジオールをジイソシアネート化合物に添加することによって行うものである。

〔製法1〕

一般式(1)の構造を有するジオールとジイソシアネート化合物とを反応させて得られる、イソシアネート基を有しウレタン結合によって結合された重合体のイソシアネート基に、水酸基を有するアクリル系またはメタクリル系化合物を反応させることにより、ウレタン結合を介しエチレン性不飽和基を導入する方法。

〔製法2〕

一般式(1)の構造を有するジオールまたは場合によっては該ジオールに一般式(1)の構造を有さないジオールおよびジアミンから選ばれる少なくとも1種を組合せたものをジイソシアネート化合物と反応させて得られるイソシアネート基を有しウレタン結合および場合によってはさらにウレタ結合によって結合された重合体のイソシアネート基に、水酸基を有するアクリル系またはメタクリル系化合物を反応させることによりウレタン結合を介しエチレン性不飽和基を導入する方法。

〔製法3〕

ジイソシアネート化合物と水酸基を有するアクリル系またはメタクリル系化合物を反応させることにより得られるイソシアネート基とエチレン性不飽和基を有し、ウレタン結合によって結合された付加体のイソシアネート基に、一般式(1)の構造を有するジオールまたは場合によっては該ジオールに一般式(1)の構造を有さないジオールおよびジアミンから選ばれる少なくとも1種を組

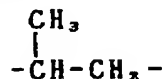
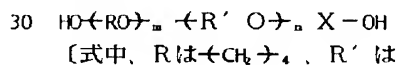
合わせたものを反応させることによりウレタン結合および場合によってはさらにウレタ結合を介して結合させる方法。

10 〔製法4〕

一般式(1)の構造を有するジオールまたは場合によっては該ジオールに一般式(1)の構造を有さないジオールおよびジアミンから選ばれる少なくとも1種を組合せたものをジイソシアネート化合物と反応させて得られるイソシアネート基を有しウレタン結合および場合によってはさらにウレタ結合によって結合された重合体のイソシアネート基の1部に水酸基を有するアクリル系またはメタクリル系化合物を反応させることによりウレタン結合を介して結合させ、次いで該反応生成物の残存イソシアネート基と分子中に一般式(VIII)の構造を有し、かつ第2級アミノ基を2個含む化合物(以下「特定アミン付加物」という)およびジアミンから選ばれる少なくとも1種の化合物とを反応させることによりウレタン結合、ウレタ結合またはN-置換ウレタ結合を介して結合させる方法。

以上の方法で用いられる一般式(1)の構造を有するジオールとしては、例えば下記一般式(XII)で表わされるポリエーテルグリコールを挙げることができる。

(XII)



を表わし、 $-\text{RO}-$ と $-\text{R}'-\text{O}-$ はランダムに結合していてもよく、XはRまたはR'である。また、mおよびnのそれぞれの平均値は $9 < m < 70$ 、 $0 \leq n \leq 40$ 、 $m \geq n$ および $9 < m+n < 80$ を満たす数である。〕

このポリエーテルグリコールは、公知の方法により、テトラメチレンオキシドまたはテトラメチレンオキシドに所要量のプロピレンオキシドを加えたものを開環重合することにより製造することができ、またPTMG2000(三菱化成工業(株))、PTMG1000(同)、PPTG2000(保土ケ谷化学工業(株))、PPTG4000(同)等の商品名で市販されている。

また一般式(1)の構造を有さないジオールとしては、例えばポリエステルジオール、一般式(XII)で表わされる構造以外の、ポリエーテルジオール、ポリカプロラクタムジオール、ポリカーボネートジオール等が挙げられる。ポリエステルジオールとしては、例えばエチレン

11

グリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノールのような多価アルコールとフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸のような多塩基酸とを反応して得られるポリエステルジオールが挙げられる。ポリエーテルジオールとしては例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール（一般式 (XI) で表わされる構造を除く）等が挙げられ、さらに水酸基を1分子中に2個有する液状ポリブタジエンまたはこの化合物の水添物等を挙げることができる。

ジアミンとしては、例えばエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、パラフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンなどのジアミン；ヘテロ原子を含むジアミン；ポリエーテルジアミンなどが挙げられる。

ジイソシアネート化合物としては、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、1,3-キシレンジイソシアネート、1,4-キシレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチルフェニレンジイソシアネート、4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソフォレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)等が挙げられる。

水酸基を有するアクリル系またはメタクリル系化合物としては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシオクチル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

カルボキシル基を有するアクリル系またはメタクリル系化合物としては、アクリル酸またはメタクリル酸等が挙げられる。

特定アミン付加物は、ジエポキシ化合物と、この化合物のエポキシ基と当量以上のアンモニアまたは第1級アミンとを触媒の不存在下または水、アルコール、フェノール等から選ばれる1種以上の化合物の存在下、例えば室温～150℃で反応させることにより得ることができる。

ここにおけるジエポキシ化合物としては例えば、ビスフェノールA、水添ビスフェノールA、カテコール、レゾ

12

ルシノール等の多価フェノールとエピクロヒドリンとを反応させて得られる多価フェノールのグリシジルエーテル；エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の多価アルコールとエピクロヒドリンとを反応させて得られる多価アルコールのグリシジルエーテル、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、アジピン酸等の多塩基酸とエピクロヒドリンとを反応させて得られる多塩基酸のグリシジレステル；ノボラック型フェノール樹脂とエピクロヒドリンとを反応して得られエポキシノボラック樹脂；アニリン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン等のポリアミンとエピクロヒドリンとを反応して得られるグリシジリアミン；ビニルシクロヘキサジエノキシド、ジシクロペンタジエノキシド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)フタレート等の脂環式エポキシ化合物；エポキシ化されたポリブタジエン類を挙げることができる。また第1級アミンとしては、例えばエチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン等の脂肪族アミン；アニリン、ベンジルアミン等の芳香族アミン；シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン等の脂環式アミン；モノエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン等のアミノアルコール等が挙げられる。反応における触媒としては、水および脂肪族アルコール、フェノール、パラトルエンスルホン酸、サリチル酸、ギ酸、シュウ酸、酢酸等の有機酸を例示することができる。

次に上記製法1の好ましい実施態様を示す。

一般式 (I) の構造を有するジオールの水酸基1当量あたりのジイソシアネート化合物の使用量は、約1モルである。この反応においては、通常、ナフテン酸銅、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、ラウリル酸n-ブチルスズ、トリエチルアミン等の触媒を反応物の総量100重量部に対して0.01～1.0重量部用いて反応を行う。この反応における反応温度は、30～80℃である。

このようにして得られる中間生成物のイソシアネート基に対して水酸基を有するアクリル系またはメタクリル系化合物を反応させるが、水酸基を有するアクリル系またはメタクリル系化合物の使用量は、該中間生成物のイソシアネート基1当量に対して約1モルであり、その反応条件は、前記の中間生成物をつくる反応条件と同様である。

次に上記製法2の好ましい実施態様を示す。

一般式 (I) の構造を有するジオールまたは場合によっては該ジオールに一般式 (I) の構造を有さないジオールおよびジアミンから選ばれた少なくとも1種を組合わせたものの水酸基および場合によって存在するアミノ基の和1当量あたり約1モルのジイソシアネート化合物を

10

20

30

40

50

使用し、製法1と同様に反応させて得られる中間生成物のイソシアネート基に水酸基を有するアクリル系またはメタクリル系化合物を反応させるが、水酸基を有するアクリル系またはメタクリル系化合物の使用量は、中間生成物のイソシアネート基1当量に対して約1モルであり、その反応条件は、製法1と同様である。

次に上記製法3の好ましい実施態様を示す。

ジイソシアネート化合物1モルに対して水酸基を有するアクリル系またはメタクリル系化合物約1モルを製法1と同様の反応条件で反応させて得られる中間生成物のイソシアネート基1当量に対して一般式(1)の構造を有するジオールまたは場合によっては該ジオールに一般式(1)の構造を有さないジオールおよびジアミンから選ばれる少なくとも1種を組合わせたものの水酸基および場合によって存在するアミノ基の和が約1当量となるように使用し、製法1と同様の反応条件で反応させる。

次に上記製法4の好ましい実施態様を示す。

一般式(1)の構造を有するジオールまたは場合によっては該ジオールに一般式(1)の構造を有さないジオールおよびジアミンから選ばれる少なくとも1種を組合わせたものとジイソシアネート化合物との反応において、ジイソシアネート化合物1モルに対する一般式(1)の構造を有するジオールまたは場合によっては該ジオールに一般式(1)の構造を有さないジオールおよびジアミンから選ばれる少なくとも1種を組合わせたものの使用量は、0.1~0.9モル、好ましくは0.5~0.9モルである。この反応は製法1と同様の反応条件で行なうことができる。次にこの反応によって得られる中間生成物100重量部に対して水酸基を有するアクリル系またはメタクリル系化合物0.1~20重量部、好ましくは0.2~10重量部を反応させる。この反応も製法1と同様の反応条件で反応させることができる。反応後さらに反応生成物に特定アミン付加物およびジアミンから選ばれる少なくとも1種を反応させるが、特定アミン付加物またはジアミンの使用量は、反応生成物100重量部に対して0.2~20重量部、好ましくは0.4~10重量部であり、反応条件は製法1と同様である。

上記製法1~4の実施に際しては、ジオールに対して二官能以外のポリオール、ジアミンに対して二官能以外のポリアミンまたはジイソシアネート化合物に対して二官能以外のポリイソシアネート化合物を生成物がゲル化しない程度に併用することができ、通常、その併用量は、ジオール、ジアミンまたはジイソシアネート化合物100重量部に対して5~30重量部である。ここにおける二官能以外のポリオールとしては、例えばグリセリンとプロピレンオキサイドの付加生成物、グリセリン、1,2,3-ペンタントリオール、1,2,3-ブタントリオール、トリ(2-ヒドロキシプロピルオキシプロピル)ポリシロキサン、ポリカプロラクトントリオール、ポリカプロラクトンチトラオール、1分子中に2個を超える数の水酸基を

有する液状ポリブタジエンまたはこれ化合物の水添物等を挙げることができる。二官能以外のポリアミンとしては、例えばジエチレントリアミン、1,2,3-トリアミノプロパン、ポリオキシプロピレンアミン等を挙げることができ、二官能以外のポリイソシアネート化合物としては、例えばポリメチレンポリフェニルイソシアネート、トリフェニルメタン4,4',4''-トリイソシアネート等を挙げることができる。

以上説明した(a)成分のポリマーは、本発明の組成物に20~80重量%、特に30~70重量%の範囲で配合することが好ましい。該ポリマーの割合が20重量%未満であると、得られる硬化物の低温域(例えば約-40℃付近)におけるヤング率が特に高くなってヤング率の温度依存性が大きくなる。また、80重量%を超えると組成物の粘度が上昇し、取扱性が悪くなりやすい。

本発明に用いられる(b)成分であるモノマーには、1分子中に2以上のエチレン性不飽和基を有する架橋脂環式炭化水素化合物(以下、単に「架橋脂環式炭化水素」という)が必須の化合物として含まれる。この架橋脂環式炭化水素の具体例としては、

トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、
トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート、
ジシクロペンタジエンジアクリレート、
ジシクロペンタジエンジメタクリレート、
ジシクロペンタジエンオキシエチルジアクリレート、
ジシクロペンタジエンオキシエチルジメタクリレート、
等を挙げることができ、中でも好ましいものとしては、
トリシクロデカンジメタノールジアクリレートを挙げることができ、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートには、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-3,8-ジイルジメチレンジアクリレート、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-3,9-ジイルジメチレンジアクリレート、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-4,8-ジイルジメチレンジアクリレートなどの異性体がある。

(b)成分であるモノマーは、上記の架橋脂環式炭化水素のほか必要に応じて他のモノマーを、本発明の組成物の硬化速度、硬化後の力学特性等に、弊害がでない範囲で併用することができる。上記の架橋脂環式炭化水素以外のモノマーとしては、単官能性化合物および多官能性化合物のいずれも用いられる。比較的弾性率の低い硬化物を所望する場合には主として単官能性化合物が用いられるが、多官能性化合物を適当な割合で併用することにより硬化物の弾性率を調節することもできる。これら単官能性化合物および多官能性化合物は特に限定するものでなく、次のようなものを例示することができる。

単官能性化合物:

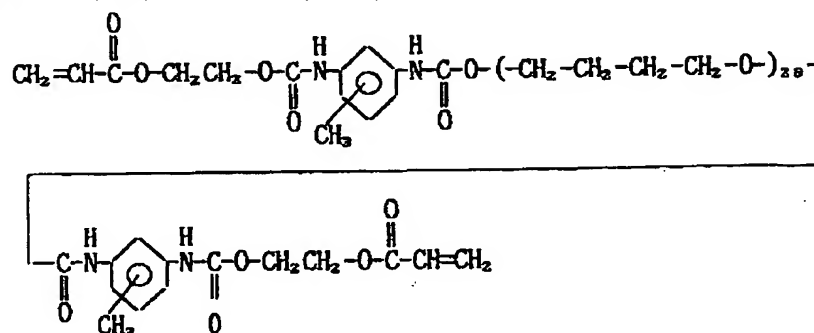
2-ヒドロキシエチルアクリレート、
2-ヒドロキシプロピルアクリレート、
テトラヒドロフルフリルアクリレート、
ブトキシエチルアクリレート、

エチルジエチレングリコールアクリレート、
 2-エチルヘキシルアクリレート、
 シクロヘキシルアクリレート、
 フェノキシエチルアクリレート、
 ジシクロペンタジエンアクリレート、
 ポリエチレングリコールアクリレート、
 ポリプロピレングリコールアクリレート、
 メチルトリエチレングリコールアクリレート、
 ジエチルアミノエチルアクリレート、
 7-アミノ-3,7-ジメチルオクチルアクリレート
 等のアクリル系化合物、
 2-ヒドロキシエチルメタクリレート、
 2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、
 ポリプロピレングリコールメタクリレート、
 ジエチルアミノエチルメタクリレート
 等のメタクリル系化合物、
 ビニルピロリドン、ビニルフェノール、アクリルアミ
 ド、酢酸ビニル、ビニルエーテル、スチレン。
 多官能性化合物：
 トリメチロールプロパントリアクリレート、
 エチレングリコールジアクリレート、
 テトラエチレングリコールジアクリレート、
 ポリエチレングリコールジアクリレート、
 1,4-ブタンジオールジアクリレート、
 1,6-ヘキサジオールジアクリレート、
 ネオペンチルグリコールジアクリレート、
 トリメチロールプロパントリオキシエチルアクリレ
 ート、
 トリメチロールプロパントリオキシプロピルアクリレ
 ート。
 (b)成分として用いられる架橋脂環式炭化水素の配合量
 は、(b)成分全体の通常5重量%以上、特に10重量%以
 上であることが好ましい。この架橋脂環式炭化水素の配
 合割合が(b)成分全体の5重量%未満であると得られる
 硬化物の高温域（例えば、約60℃）におけるヤング率が
 低いなるため、ヤング率の温度依存性が大きくなる。
 また(b)成分であるモノマー全体の合計使用量は、本発
 明の組成物に対し20～80重量%であることが好ましく、
 特に30～70重量%であることが好ましい。
 (c)成分である重合開始剤は、本発明の組成物が放射線
 硬化性を目的とするか熱硬化性を目的とするかにより、
 放射線重合開始剤および熱重合開始剤のいずれかを適宜
 使用する。
 本発明の組成物を放射線硬化性樹脂組成物として製造す
 る場合に使用される放射線重合開始剤の種類は特に限定
 されず、種々の放射線重合開始剤を使用することがで
 き、具体例として次の化合物を例示することができる。
 2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、
 アセトフェノン、
 ベンゾフェノン、

キサントン、
 フルオレノン、
 ベンズアルデヒド、
 フルオレン、
 アントラキノン、
 トリフェニルアミン、
 カルバゾール、
 3-メチルアセトフェノン、
 4-クロロベンゾフェノン、
 4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、
 4,4'-ジアミノベンゾフェノン、
 ミヒラーケトン、
 ベンゾインプロピルエーテル、
 アセトフェノンジエチルケタール、
 ベンゾインエチルエーテル、
 ベンジルジメチルケタール、
 1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-
 2-メチルプロパン-1-オン、
 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-
 1-オン、
 チオキサントン系化合物等。
 これらの放射線重合開始剤は1種または2種以上を組合
 せて用いられ、また必要に応じてアミン系化合物等の増
 感剤（放射線重合促進剤）が併用して用いられる。
 本発明の組成物を熱硬化性樹脂組成物として製造する場
 合に使用される熱重合開始剤も特に限定されず、種々の
 のものを使用することができ、例えば過酸化物、アゾ化合
 物を挙げることができ、具体例としては、ベンゾイルパ
 ーオキサイド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ア
 ザビスイソブチロニトリル等を挙げることができる。
 本発明の組成物における(c)成分である重合開始剤の使
 用量は、通常、0.1～5重量%、好ましくは1～3重量
 %である。
 また、本発明の組成物には、必要に応じて添加剤、例え
 ば老化防止剤、保存安定剤などを加えることもできる。
 このようにして調製される本発明の組成物の粘度は、通
 常、1000～20000cP/25℃、好ましくは2000～10000cP/25
 ℃であり、硬化後のヤング率は、通常10～60kg/mm²であ
 る。
 40 実施例
 以下本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本
 発明は、これら実施例に限定されるものではない。
 実施例1
 攪拌機を備えた反応容器に、2,4-トリレンジイソシア
 ナート132g、ジブチル錫ジラウレート1gおよび2,6-ジ
 t-ブチル-4-メチルフェノール1gを仕込んだ。これ
 に数平均分子量2000（平均重合度28）のポリテトラメチ
 レングリコール（三菱化成工業（株）PTMG2000）618gを
 3時間にわたって内温を60～70℃にコントロールしなが
 ら添加した。

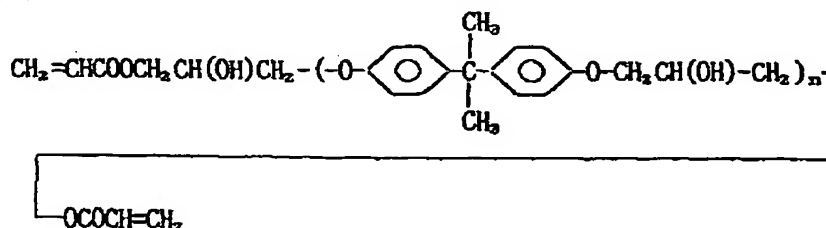
ポリテトラメチレングリコールの添加終了後、さらに60～70℃で約1時間攪拌を継続した。その後、内温を60～70℃に保持したまま2-ヒドロキシエチルアクリレート*

* 74gを1時間にわたって添加、(a)成分である下記一般式で表わされるポリマーを得た。



該ポリマーを以下「ポリマーA」と称する。次いで得られたポリマーA48gに、トリシクロデカンジメタノールジ※

※アクリレート15g、式



(式中、nの平均値は1.1～1.2である)

で表わされるジアクリレート(以下「ジアクリレートA」と称する)11g、ビニルピロリドン5g、フェノキシアクリレート10g、トリメチロールプロパントリオキシプロピルトリアクリレート8g、およびアセトフェノンジエチルケタール3gを混合し、目的の組成物を調製した。該組成物の粘度は5200cP/25℃であった。

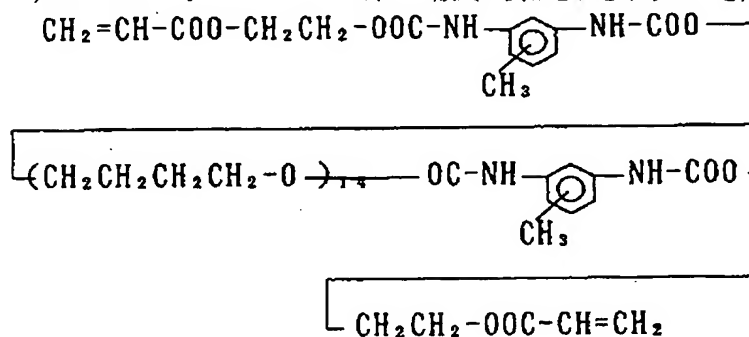
実施例2

実施例1において組成物を調製するに際し、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートの使用量を25gに変え、フェノキシエチルアクリレートを使用しなかった以外は実施例1と同様にして組成物を調製した。得られた組成物の粘度は、8000cP/25℃であった。

★実施例3

攪拌機を備えた反応容器に、2,4-トリレンジイソシアナート216g、ジブチル錫ジラウレート1g、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール1gを仕込んだ。これに数平均分子量1000(平均重合度14)のポリテトラメチレングリコール(三菱化成工業(株)PTMG1000)620gを3時間にわたって内温を60～70℃にコントロールしながら添加した。

ポリテトラメチレングリコールの添加終了後、さらに60～70℃で約1時間攪拌を継続した。その後、内温を60～70℃に保持したまま、2-ヒドロキシエチルアクリレート74gを1時間にわたって添加し、(a)成分である下記一般式で表わされるポリマーを得た。



該ポリマーを以下「ポリマーB」と称する。

次いで上記で得られたポリマーB48gに、トリシクロデカ

ンジメタノールジアクリレート15g、実施例1で用いたのと同じジアクリレートA11g、ビニルピロリドン5g、フ

エノキシエチルアクリレート10g、トリメチロールプロパンオキシプロピルトリアクリレート8g、およびアセトフェノンジエチルケタール3gを混合し、目的の組成物を調製した。該組成物の粘度は3600cP/25°Cであった。

比較例1

攪拌機を備えた反応容器に、2,4-トリレンジイソシアネート277g、ジブチル錫ジラウレート1gおよび2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール1gを仕込んだ。これに数平均分子量650（平均重合度約9）のポリテトラメチレングリコール（デュボン社製テラタン650）518gを3時間にわたって、内温を60〜70°Cにコントロールしながら添加した。

添加終了後、更に60〜70°Cで約1時間攪拌を継続した。その後内温を60〜70°Cに保ったまま、2-ヒドロキシエチルアクリレート185gを1時間にわたって添加した。得られたポリマーを以下、「ポリマーC」と称する。

実施例1において組成物を調製する際にポリマーAの代りにポリマーCを用いた以外は実施例1と同様にして組成物を調製した。該組成物の粘度は2700cP/25°Cであった。

比較例2

実施例1においてポリマーを合成する際に、数平均分子量2000のポリテトラメチレングリコールの代りに数平均分子量2000のポリカプロラクトンポリオール（ダイセル化学工業（株）製ブラクセル220AL）を用いた以外は、実施例1と同様にしてポリマーを合成し、得られたポリマーを「ポリマーD」と称する。得られたポリマーDをポリマーAの代りに用いて実施例1と同様にして組成物を調製した。この組成物の粘度は、9000cP/25°Cであった。

試験例

上記実施例および比較例で得られた組成物を用いて下記のようにして試験片を作成し、下記の試験を行った。

1. 試験片の作成

250ミクロン厚のアブリケーターを用いてガラス板上に組成物を塗布し、1J/cm²（波長350nm）の紫外線を照射し硬化フィルムを得た。ガラス板上より硬化フィルムを剥離し、23°C、相対湿度50%で24時間状態調整し、試験片とした。

2. ヤング率の測定

恒温槽付引張試験機にて、-40°C、23°Cおよび60°Cに於ける前記試験片のヤング率を引張り速度1mm/min、標線間2.5mmの条件で測定した。また、60°Cにおけるヤング率に対する-40°Cにおけるヤング率の比をヤング率の温度

依存性の指標として求めた。これらの結果を表1に示す。

表 1

		ヤング率 (kg/mm ²)			ヤング率の温度依存性 ヤング率(-40°C)/ ヤング率(60°C)
		-40°C	23°C	60°C	
実施例1		80	26	8	10
" 2		120	39	20	6
" 3		120	32	8	15
比較例1		200	39	5	40
" 2		172	26	5	36

比較例3

実施例1と同様の組成で添加の順序を変え、ジブチル錫ジラウレート、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールおよびポリテトラメチレングリコールを仕込んだ後（特に内温をコントロールせずに）、2,4-トリレンジイソシアネートを添加した。添加終了後、約1時間攪拌を継続し、その後、2-ヒドロキシエチルアクリレートを添加することにより(a)成分であるポリマーを得た。

以下、このポリマーを用いて実施例1と同様にして目的の組成物を調製した。この組成物の粘度は36000cP/25°Cであった。

この組成物の粘度が各実施例で調製された組成物の粘度よりも著しく高いことから理解される様に、ジオールにイソシアネート化合物を添加して反応を行わせると、一時的に急激な温度上昇を引き起こし、形成されたウレタン結合にさらに水酸基が反応するような副反応が生じてしまい、高分子量化や粘度上昇が起これ、さらにはゲル化を生じるおそれも認められるのである。

〔発明の効果〕

本発明の組成物は、放射線硬化性組成物として調製された場合、種々の放射線、例えばX線、電子線、紫外線、可視光線により硬化し、熱硬化性組成物として調製された場合、加熱により硬化するものである。

そして、本発明の組成物は、硬化物の常温におけるヤング率が10〜60kg/mm²の範囲内にあって、しかも実用温度範囲である-40〜60°Cにおいてヤング率の温度依存性が極めて小さい優れたものである。

よって、本発明の組成物は、光ファイバ用被覆材料として優れたものであり、また種々基材の被覆用材料等としても優れたものである。

フロントページの続き

(72)発明者 松村 喜雄
東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72)発明者 布施 和雄
東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72)発明者 ティー・イー・ビショップ
アメリカ合衆国 イリノイ州 アルゴンク
イン リバーウッド ドライブ 1720

(56)参考文献 特開 昭54-139700 (J P, A)
特開 昭62-50315 (J P, A)
特開 昭62-226841 (J P, A)